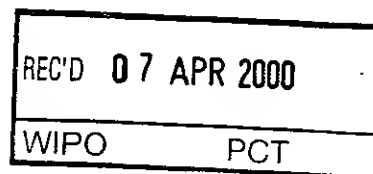




PCT/FR00/00687



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

27 MARS 2000

Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

<p>DATE DE REMISE DES PIÈCES 19/3/99</p> <p>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 99 034 53 -</p> <p>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 75</p> <p>DATE DE DÉPÔT 19 MARS 1999</p>		<p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <p>Catherine WATTREMEZ RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 25, quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX</p> <p>n° du pouvoir permanent 13/02/1998 références du correspondant R 99025 téléphone 01.47.68.15.02</p>	
<p>2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire</p> <p><input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen</p> <p><input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°</p> <p>Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat</p> <p>Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non</p> <p>Titre de l'invention (200 caractères maximum)</p> <p align="center">UTILISATION DE COPOLYMERES DERIVES DE POLYAMIDES EN TANT QUE GELIFIANTS DE COMPOSES PEU POLAIRES</p>		<p>3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 6 4 2 0 1 4 5 2 6 code APE-NAF</p> <p>Norm et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination</p> <p align="center">RHODIA CHIMIE</p> <p>Nationalité (s) FRANÇAISE</p> <p>Adresse (s) complète (s)</p> <p align="center">25, quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX FRANCE</p> <p>Forme juridique</p> <p align="center">FRANCE</p>	
<p>4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée</p>			
<p>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission</p>			
<p>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</p> <p>pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande</p>			
<p>7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date</p>			
<p>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription)</p> <p align="center">Catherine WATTREMEZ</p>		<p>SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI</p>	

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30.

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 03453

R 99025

TITRE DE L'INVENTION :

**Utilisation de copolymères dérivés de polyamides en tant
que gélifiants de composés peu polaires**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**RHODIA CHIMIE
25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**CANIVENC Edith
133, avenue des Frères Lumière
69008 LYON
France**

**MORVAN Mikel
30-32, rue de Belfort
92400 COURBEVOIE
FRANCE**

**PERIER Marie-Eve
23, rue Hector Berlioz
69009 LYON
FRANCE**

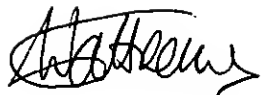
**LAGRANGE Jean-Paul
24, rue G.M. WITKOWSKI
69005 LYON
FRANCE**

**BODRERO Sylvie
58, Place des Basses Barolles
69230 St. GENIS-LAVAL
FRANCE**

**NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance)
lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.**

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 12 Mai 1999


Catherine WATTREMEZ

UTILISATION DE COPOLYMERES DERIVES DE POLYAMIDES EN TANT QUE GELIFIANTS DE COMPOSES PEU POLAIRES

5

La présente invention a pour objet l'utilisation de copolymères comprenant au moins des fonctions polyamides, polyoxyalkylénées, en tant que gélifiants de composés peu polaires.

10 S'il existe de nombreuses possibilités de préparer des gels aqueux, les gels de composés peu polaires restent peu développés, bien que de beaucoup de domaines puissent être intéressés par l'obtention de tels gels. C'est le cas notamment du domaine de la cosmétique (par exemple les crèmes solaires) ; celui du nettoyage/décapage industriel (traitement de surfaces verticales) ; ou encore du domaine phytosanitaire
15 (maintien en suspension de matières actives sensibles à l'hydrolyse, par exemple).

La présente invention a pour but de proposer un moyen simple et efficace de gélification de milieux peu polaires.

Ainsi, elle a pour objet l'utilisation en tant que gélifiant de composé peu polaire, d'au moins un copolymère séquencé comprenant les motifs suivants :

- 20 - X - (R¹)_m - (OA)_n - X - (I), et
- [NH - R² - NHCO - R'² - CO]_r - (IIa), et/ou
- [NH - R³ - CO]_s - (IIb), et
- OC - R⁴ - CO - (III)

motifs dans lesquels :

- 25 • X correspond à la fonction terminale dudit motif après réaction avec une fonction amine ou acide carboxylique ;
• R¹ identiques ou non, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 2 à 4 atomes de carbone ;
• OA identiques ou non, représentent un radical oxyéthyléné, oxypropyléné,
30 oxybutyléné ou leurs mélanges ;
• R², R'², R³, R⁴, identiques ou non, représentent :
• un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 2 à 18 atomes de carbone,
• un radical aryle comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement substitués,
35 • m est égal à 0 ou 1,
• n est un nombre entier compris entre 4 et 800,
• r est tel que le nombre de liaisons amides est compris entre 1 et 15, pour chaque motif (I),

- s est tel que le nombre de liaisons amides est compris entre 1 et 15, pour chaque motif (I),
 - le rapport molaire du nombre de motifs (III) au nombre de motifs (I) est compris entre 0,5/1 et 1,4/1 ;
- 5 ▪ les différents motifs sont liés entre eux au moins par des liaisons amides ;
- la masse molaire en nombre du copolymère étant inférieure à 100000 g/mol.

Mais d'autres caractéristiques apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

- Avant de décrire plus précisément le copolymère mis en œuvre dans l'invention,
- 10 la définition de composé peu polaire va être donnée.

Ainsi, on entend par composé peu polaire, tout constituant liquide à la température de préparation ou d'utilisation de la formulation dont il est l'un des éléments constitutifs.

- Par ailleurs, ce liquide, est situé dans l'espace de solubilité de HANSEN
- 15 (Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters - Allan F.M. BARTON, CRC Press Inc., 1983 -), présente plus particulièrement les paramètres suivants :

- δP d'interactions Keesom inférieur ou égal à $16,5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$
 - δH de liaisons hydrogène inférieur à $10,5$ ou égal $\text{(J/cm}^3\text{)}^{1/2}$
- 20 ▪ δD d'interactions London supérieur ou égal à $15 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

Plus particulièrement, le coefficient δP est compris entre 2 et $16,5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

De plus, le coefficient δP est compris entre 2 et $10,5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

Notons que le coefficient δD est habituellement compris entre 15 et 23.

A titre d'exemple de composé peu polaire, on peut citer :

- 25 ▪ les triglycérides d'acides gras saturés ou insaturés ayant au moins 12 atomes de carbone et de préférence de 14 à 20 atomes de carbone ; il peut s'agir de triglycérides de synthèse ou de préférence naturels, tels que les huiles végétales du type huile de colza, huile de soja, huile d'arachide, huile de beurre, huile de graine de coton, huile de lin, huile de noix de coco, huile d'olive, huile de palme, huile de pépin de raisin, huile de
- 30 poisson, huile de ricin, huile de coprah ;
- les esters méthyliques d'acides gras saturés ou insaturés ayant au moins 12 atomes de carbone et de préférence de 14 à 20 atomes de carbone, comme l'oléate de méthyle ;
 - les composés terpéniques (D-limonène, L-limonène...) ;
- 35 ▪ les esters de dialkyle en C_1 - C_4 d'au moins un diacide aliphatique en C_4 - C_6 . On met en œuvre plus particulièrement des mélanges d'esters de diacides qui sont des esters dérivés essentiellement des acides adipique glutarique et succinique, les groupes

alkyles de la partie ester étant surtout choisis parmi les groupes méthyle et éthyle, mais pouvant être également propyle, isopropyle, butyle, n-butyle et isobutyle ;

. l'anisole ;

. la n-méthylpyrrolidone ;

5 . le diméthylsulfoxyde.

La présente invention permet de gélifier l'un des composés peu polaires mentionnés ci-dessus, de même que leurs mélanges.

Le copolymère va maintenant être décrit.

Comme indiqué précédemment, le copolymère comprend des motifs (I) à (III), qui, plus particulièrement, sont répartis de manière aléatoire.

Le copolymère comprend des liaisons amides, des liaisons éther provenant du motif (I), et selon la nature des fonctions réactives du motif (I) éventuellement des liaisons ester et uréthane .

Par ailleurs, les fonctions terminales de ce copolymère sont des amines, plus particulièrement des amines primaires, des acides carboxyliques et éventuellement des alcools.

Le copolymère comprend au moins un motif (I) de formule suivante :



formule dans laquelle :

- 20 • X correspond à la fonction terminale dudit motif après réaction avec une fonction amine ou acide carboxylique ;
- R¹ identiques ou non, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 2 à 4 atomes de carbone ;
- OA identiques ou non, représentent un radical oxyéthyléné, oxypropyléné, oxybutyléné ou leurs mélanges ;
- 25 • m est égal à 0 ou 1,
- n est un nombre entier compris entre 4 et 800.

Selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention, le motif (I) du copolymère comprend un enchaînement de radicaux oxyéthylénés, oxypropylénés, ou oxybutylénés, ou une combinaison de deux ou trois de ces motifs, la somme des motifs étant égale à n.

Il est à noter que les copolymères faisant l'objet de l'utilisation selon l'invention, peuvent, en fonction de leur utilisation ultérieure, avoir leur structure adaptée, notamment à travers la nature et le nombre de motifs oxyalkylénés. Ainsi, par exemple, la compatibilité du copolymère avec un composé très peu polaire peut être augmentée en diminuant le nombre de radicaux oxyéthylénés, et/ou en augmentant le nombre de radicaux oxypropylénés, voire oxybutylénés.

De préférence, le nombre de motifs OA est compris entre 4 et 300.

X correspond à la fonction terminale dudit motif après réaction avec une fonction amine ou acide carboxylique. Pour être plus précis, X provient de la réaction de monomère(s) ou de prépolymère(s), qui sont, pour le copolymère faisant l'objet de l'invention, à l'origine du motif (I), avec une fonction amine ou acide carboxylique.

- 5 Il est à noter qu'il est avantageux de mettre en œuvre des prépolymères correspondant au motif (I) obtenus extemporanément, et possédant des fonctions terminales susceptibles de réagir avec des fonctions amines ou acides carboxyliques.

Parmi ces fonctions terminales convenables, on peut citer tout particulièrement les alcools, les amines, les acides carboxyliques, les époxydes, les isocyanates.

- 10 Ainsi, dans le cas où X provient de la réaction d'une fonction terminale amine avec un acide carboxylique, c'est-à-dire une fonction amide, X correspond à la fonction suivante : - NH -. Dans le cas où X provient de la réaction d'une fonction terminale alcool avec un acide carboxylique, c'est-à-dire une fonction ester, X correspond à la fonction suivante : - O - ; et ainsi de suite.

- 15 Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, le motif (I) présente un X résultant de la réaction d'une fonction amine avec un acide carboxylique, alors m vaut 1.

- 20 Selon ce mode particulier, lorsque le radical OA est un radical oxyéthyléné, le radical R¹ peut contenir 2 à 4 atomes de carbone. Lorsque le radical OA est un radical oxypropyléné ou oxybutyléné, le radical R¹ comprend plus particulièrement 3 ou 4 atomes de carbone, respectivement.

De tels motifs (I) dérivent de diamines polyxyalkylénées. Ces composés sont bien connus de l'homme de l'art, et sont commercialisés notamment sous la marque Jeffamine® (Texaco - Huntsmann).

- 25 Selon un deuxième mode de réalisation préféré de l'invention, le motif (I) présente un X résultant de la réaction d'un alcool avec un acide carboxylique, alors m, de préférence, vaut 0.

Les motifs (I) correspondant à cette variante proviennent de polyalkylèneglycols ou de copolymères de polyalkylèneglycols séquencés ou statistiques.

- 30 Des composés pouvant être utilisés dans la présente invention sont notamment commercialisés sous la marque Pluronic PE® (BASF).

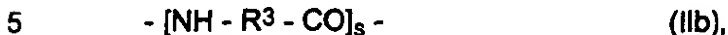
Dans les cas où le motif (I) présente un X résultant de la réaction d'un époxyde, d'un isocyanate avec une amine ou un acide carboxylique, alors m est de préférence égal à 0.

- 35 Le copolymère selon l'invention peut comprendre un seul type de motif (I) ou une combinaison de plusieurs d'entre eux, que ces derniers soient différenciés par la nature de leurs motifs X et/ou de leurs motifs OA.

Les seconds types de motifs du copolymères mis en œuvre dans l'invention sont de formule suivantes :



et/ou



formules dans lesquelles :

- R^2 , R'^2 , R^3 , R^4 , identiques ou non, représentent :
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 2 à 18 atomes de carbone,
 - un radical aryle comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques,
- 10 éventuellement substitués,
- r est tel que le nombre de liaisons amides est compris entre 1 et 15, pour chaque motif (I),
- s est tel que le nombre de liaisons amides est compris entre 1 et 15, pour chaque motif (I).

15 Plus particulièrement, les radicaux R^2 , R'^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent des radicaux, linéaires ou ramifiés, comprenant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence des radicaux méthylène, éventuellement porteurs d'un ou plusieurs radicaux méthyle.

20 Selon un mode de réalisation préféré, lesdits radicaux, identiques ou non, sont choisis, notamment, parmi les radicaux divalents éthyle, 1-méthyle-éthyle, propyle, 1-méthyle-propyle, butyle, hexyle, heptyle, octyle, décyle, undécyle, lauryle.

Une autre possibilité est constituée par des radicaux R^2 , R'^2 et R^3 identiques ou différents, représentant des radicaux aryles comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement substitués.

25 Dans le cas où les radicaux précités ne comprennent qu'un seul noyau aromatique, de préférence à 6 atomes de carbone, les fonctions réactives (acides carboxyliques et/ou amines) se trouvent en position ortho, méta ou para.

Notons que dans le cas où les radicaux précités comprennent plusieurs noyaux aromatiques, de préférence deux noyaux aromatiques, ces derniers peuvent être 30 péricondensés ou liés par des groupes inertes, tels que les liens valentiels simples, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les radicaux comprenant deux noyaux aromatiques, on peut citer tout particulièrement les radicaux naphyles divalents rattachés aux fonctions réactives (acides carboxyliques et/ou amines) par les atomes de carbone 1 et 2, 1 et 4, 1 et 5, 1 35 et 6, 1 et 7, 2 et 7.

Les valeurs de r et s sont plus particulièrement comprises entre 5 et 10, pour chaque motif (I).

Les motifs (IIa) sont obtenus par la réaction d'une diamine avec un diacide, les motifs (IIb) par la réaction d'acides aminés ou de lactames.

De tels motifs peuvent être obtenus in situ, lors de la préparation du copolymère mis en œuvre dans l'invention, ou bien préparés extemporanément ; l'obtention de ces motifs se faisant conformément à un procédé classique de polyamidification, qui sera décrit en détails dans ce qui va suivre.

Ainsi, selon une variante préférée de l'invention, on utilise, en tant que motifs (IIa) ou (IIb) des polyamides, tels que le polyamide 6, le polyamide 10, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 6,6, ou un copolymère statistique d'au moins deux d'entre eux, en toutes proportions, de préférence 50/50.

Il est à noter que l'emploi de motifs (IIa) et (IIb) qui viennent d'être décrits, présentent l'avantage supplémentaire d'obtenir un copolymère dont le point de fusion n'est pas très élevé, ce qui facilite la préparation du gel, durant laquelle le polymère est fondu.

Quant aux motifs (III), leur formule est la suivante :



dans laquelle R^4 , identiques ou différents, ont la même signification que celle donnée pour les radicaux R^2 à R^3 précisée ci-dessus. On pourra donc s'y référer.

Les motifs (III) proviennent des diacides correspondants.

Le rapport molaire du nombre de motifs (III) à la somme du nombre des motifs (I) est compris entre 0,5/1 et 1,4/1. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le nombre de motifs (III) est tel qu'il soit voisin de la stœchiométrie entre le nombre de fonctions amines, carboxyliques, et éventuellement alcools, isocyanate et époxy .

Les copolymères, ou le mélange de copolymères, mis en œuvre dans l'invention présentent en outre l'avantage d'avoir un point de fusion relativement faible, c'est-à-dire inférieur à environ 190°C, plus particulièrement compris entre 100 et 190°C.

Les copolymères qui viennent d'être décrits peuvent être préparés par réaction d'acides dicarboxyliques, de composés polyoxyalkylénés possédant des fonctions terminales susceptibles de réagir avec des fonctions amines ou acides carboxyliques (sous forme de monomères ou de prépolymères), d'acides aminés ou de lactames, ou encore de polyamides.

On procède en mettant en contact les divers réactifs, de préférence en l'absence de solvant.

Cette première étape est généralement réalisée sans chauffage. Cependant dans le cas où l'un ou plusieurs des réactifs se trouve sous une forme solide, l'opération est réalisée à une température au moins égale au point de fusion le plus élevé.

Les divers réactifs sont mis en œuvre dans des quantités adéquates pour obtenir un copolymère tel que défini plus haut.

Une fois la mise en contact effectuée, la réaction de polymérisation proprement dite est réalisée. Pour ce faire, la température est portée à une valeur généralement comprise entre 100°C et 300°C. Lors de cette étape, l'eau de réaction est évaporée.

Les conditions de pression lors de la réaction de polymérisation peuvent être
5 déterminées sans difficulté par l'homme du métier.

On peut utiliser de manière facultative un catalyseur pour favoriser la réaction de polyamidification, comme par exemple l'acide hypophosphoreux, l'acide phénylphosphinique, l'acide phénylphosphonique ou le phosphite de tris(nonylphényle).

On peut également mettre en œuvre un catalyseur favorisant la polyesterification
10 si nécessaire. Parmi les catalyseurs utilisables, on peut citer les catalyseurs à base de titane, de zirconium, entre autres, comme par exemple le tétrabutylorthotitanate de titane, le tétrabutylorthozirconate.

Le catalyseur peut représenter de 0 % à 1 % en poids par rapport au poids total des différents monomères, plus particulièrement jusqu'à 0,5 %, et de préférence entre
15 quelques dizaines et quelques centaines de parties par million.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, les copolymères mis en œuvre dans l'invention ont une masse molaire en nombre inférieure ou égale à 100 000 g/mole, plus particulièrement comprise entre 10 000 et 50 000 g/mole.

Notons que les masses molaires en nombre des copolymères ont été évaluées par
20 chromatographie par exclusion stérique, en employant le polystyrène comme étalon.

Les copolymères sont plus particulièrement utilisés à raison de 0,1 à 15 % en poids par rapport au composé peu polaire. De manière avantageuse, la teneur en copolymère est comprise entre 0,5 et 10 % en poids par rapport à la même référence.

Il est à noter que le copolymère mis en œuvre dans la présente invention peut
25 être associé à au moins un tensioactif, non ionique ou anionique, afin de rendre auto-émulsionnable le composé peu polaire.

Dans un tel cas, le tensioactif est de préférence exempt de solvant polaire, ou en tout cas la teneur en solvant dans ce tensioactif, s'il est présent, doit être telle qu'elle n'empêche pas la gélification ultérieure du mélange copolymère/tensioactif/composé
30 peu polaire.

Parmi les tensioactifs non ioniques convenables, on peut citer entre autres :

- les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à
35 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy, les IGEPAL NP2 à NP17 de Rhodia Chimie ;
- les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les

TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy, KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy, les SYNPERONIC A3 à A9 de ICI, les RHODASURF IT, DB et B de Rhodia Chimie ;

- 5 · les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés d'origine végétale ou animale, comme par exemple le saindoux, le suif, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de palme, l'huile de pépins de raisin, l'huile de poisson, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noix de coco.
- 10 · les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, l'éthylène glycol, de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2 000 à 10 000, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
· les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;
- 15 · les acides gras éthoxylés et/ou propoxylés en C₈-C₁₈ contenant de 5 à 25 motifs éthoxylés et/ou propoxylés ;
· les amides d'acides gras en C₈-C₂₀ contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
· les amines éthoxylées contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
· les amidoamines alcoylées contenant de 1 à 50, de préférence de 1 à 25, tout
20 particulièrement de 2 à 20 motifs oxyalkylène (oxyéthylène de préférence ;
· les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;
· les hydrocarbures terpéniques alcoylés tels que les α - ou β - pinènes éthoxylés et/ou propoxylés, contenant de 1 à 30 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ;
- 25 · les alkylpolyglycosides pouvant être obtenus par condensation (par exemple par catalyse acide) du glucose avec des alcools gras primaires (US-A-3 598 865 ; US 4 565 647 ; EP 132 043 ; EP 132 046 ...) présentant un groupe alkyle en C₄-C₂₀, de préférence en C₈-C₁₈ ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 0,5 à 3, de préférence de l'ordre de 1,1 à 1,8 par mole d'alkylpolyglycoside
30 (APG) ; on peut mentionner notamment ceux présentant
* un groupe alkyle en C₈-C₁₄ et en moyenne 1,4 motif glucose par mole
* un groupe alkyle en C₁₂-C₁₄ et en moyenne 1,4 motif glucose par mole
* un groupe alkyle en C₈-C₁₄ et en moyenne 1,5 motif glucose par mole
* un groupe alkyle en C₈-C₁₀ et en moyenne 1,6 motif glucose par mole
- 35 commercialisés respectivement sous les dénominations GLUCOPON 600 EC[®], GLUCOPON 600 CSUP[®], GLUCOPON 650 EC[®], GLUCOPON 225 CSUP[®], par Henkel.

En ce qui concerne les tensioactif anioniques, on peut mentionner à titre d'exemple :

- les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C₈-C₂₀, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ;
 - les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
 - les alkylamides sulfates de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
 - les esters phosphates alcoylés (éthoxylés et/ou propoxylés) dérivant d'alcools aliphatiques, d'alkylphénols ou d'alkylarylphénols ;
 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates
- le cation étant un métal alcalin ou alcalino-terreux (sodium, potassium, lithium, calcium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ;
- les sophorolipides, tels que ceux sous forme acide ou lactone, dérivés de l'acide 17-hydroxyoctadécénique.

Dans le cas où un tensioactif est utilisé, la quantité utilisée est plus particulièrement comprise entre 5 et 20 % en poids par rapport au composé peu polaire.

L'avantage d'introduire un tensioactif dans le mélange est de rendre le gel auto-émulsionnable.

Le copolymère selon l'invention peut de même être mis en œuvre avec une charge, comme par exemple une charge à structure lamellaire. A titre d'illustration, les smectites (montmorillonite, beidellite, nontronite, hectorite, saponite, ...) peuvent être utilisées.

5 La teneur en charge varie dans un large domaine. Avantageusement, et quand elle est présente, sa teneur peut représenter jusqu'à 20 % en poids du copolymère.

Cette charge peut être mise en œuvre de plusieurs façons.

10 La première consiste à l'utiliser lors de la préparation du copolymère. Cette possibilité présente l'avantage surprenant de faire diminuer le point de fusion du copolymère ainsi obtenu. Ceci peut s'avérer intéressant lors de la mise en œuvre du copolymère pour la préparation du gel.

La seconde consiste à ajouter la charge lors de l'utilisation du copolymère. Une telle opération permet d'augmenter la dureté du gel résultant.

15 Bien évidemment, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en combinant ces deux variantes.

L'un des domaines d'application du mélange comprenant le copolymère et le composé peu polaire, concerne les formulations destinées au nettoyage, au décapage de peintures et de vernis, sur des surfaces diverses, telles que les métaux par exemple.

20 L'intérêt de ce mélange selon l'invention est qu'il permet d'obtenir une composition présentant une forte viscosité ce qui rend plus efficace l'opération de nettoyage/décapage par un meilleur "accrochage" de la composition active sur le support à traiter.

Les mélanges selon l'invention peuvent par exemple être utilisés pour le nettoyage/décapage des surfaces verticales.

25 Un autre domaine d'application du mélange selon l'invention est relatif à celui de la détergence industrielle, pour lequel il permet de disposer d'un moyen de gélifier des solutions comprenant par exemple des composés du type des limonènes.

Enfin, le mélange selon l'invention peut être utilisé dans le domaine phytosanitaire.

30 Il peut être avantageux de disposer de mélanges gélifiés comprenant une ou plusieurs matières actives liquides, solubilisées ou maintenues en suspension, dans un solvant adéquat, dès l'instant que ces mélanges présentent les paramètres de solubilité compris dans les gammes indiquées ci-dessus.

35 En effet, de tels mélanges sont stables jusqu'à des températures d'au moins environ 50°C.

Les mélanges selon l'invention sont obtenus en mettant en contact le copolymère à l'état fondu avec le composé peu polaire.

Etant donné le fait que le point de fusion des copolymères décrits auparavant peut être plus élevé que le point éclair des composés peu polaires, l'opération de mise en contact peut avoir lieu de manière préférée sous un courant d'azote.

La durée de mise en contact est plus particulièrement telle que le copolymère soit dissous.

Une fois la dissolution réalisée, le mélange est refroidit sans agitation pour faciliter l'apparition du gel.

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

EXEMPLE 1

1) préparation du copolymère

Dans un réacteur en verre, sont introduits les réactifs suivants :

Composé	% poids	Nombre de moles
Jeffamine ED 2003 (*)	76,1	1
Acide adipique	4,9	1
Acide amino caproïque	9,5	2,19
Acide amino undécanoïque	9,5	1,43
Catalyseur H_3PO_2	500 ppm	

(*) Jeffamine ED 2003 (Huntsmann) ; $M_n = 2276$ g/mol ; rapport molaire oxyde d'éthylène (OE) / oxyde de propylène (OP) = 37,5/5,5 ;

Le réacteur est alors purgé (vide/azote) et la température est augmentée jusqu'à 230°C, sous azote. Après maintien une heure à cette température, on applique progressivement, en une demi-heure, un vide de 1 mbar, à 230°C. On maintient de telles conditions pendant 10 minutes.

On obtient un copolymère bloc comprenant en moyenne 4 liaisons amide par bloc polyamide (détermination par RMN). En outre, la masse molaire en nombre est d'environ 46400 g/mol (détermination par chromatographie par exclusion stérique; étalon polystyrène).

2) Préparation d'un gel

Le copolymère obtenu précédemment est dissous à chaud (au-delà du point de fusion du copolymère), sous un courant d'azote, dans du Rhodiasolv RPDE,

commercialisé par Rhodia Chimie (mélange d'esters courts d'acides adipique glutarique et succinique). Le copolymère est présent à 1 % en poids par rapport au Rhodiasolv RPDE.

Une fois la dissolution réalisée, le mélange est refroidi sans agitation pour faciliter l'apparition du gel.

Le gel est stable jusqu'à 50°C

EXEMPLE 2

1) préparation du copolymère

On procède comme dans l'exemple 1, à l'exception du fait que la composition mise en œuvre est la suivante :

Composé	% poids	Nombre de moles
Jeffamine D 2000 (*)	66,6	1
Acide adipique	4,85	1
Acide amino caproïque	28,5	6,59
Catalyseur H_3PO_2	500 ppm	

(*) Jeffamine D 2000 (Texaco) ; $M_n = 2002$ g/mol ; polyoxyde de propylène.

On obtient un copolymère bloc comprenant en moyenne 5 liaisons amide par bloc polyamide (détermination par RMN). En outre, la masse molaire en nombre est d'environ 17200 g/mol (détermination par chromatographie par exclusion stérique; étalon polystyrène).

2) Préparation d'un gel

Le copolymère obtenu précédemment est dissous à chaud sous un courant d'azote, dans de l'Oléate de Méthyle PHYTOROB 926-67 commercialisé par NOVANCE. Le copolymère est présent à 1 % en poids par rapport à l'Oléate de Méthyle.

Une fois la dissolution réalisée, le mélange est refroidi sans agitation.

Le gel est stable jusqu'à 50°C

EXEMPLE 3

1) préparation du copolymère avec une charge minérale

On procède comme dans l'exemple 1, à l'exception du fait que la composition mise en œuvre est la suivante :

Composé	% poids	Nombre de moles
Jeffamine D 2000 (*)	66,6	1
Acide adipique	4,85	1
Acide amino caproïque	14,3	3,3
Acide amino undécanoïque	14,3	2,15
Catalyseur H_3PO_2	500 ppm	
Montmorillonite (**)	X	

(*) Jeffamine D 2000 (Texaco) ; $M_n = 2002$ g/mol ; polyoxyde de propylène.

(**) Montmorillonite SCPX 1789 de LAPORTE, non traitée.

- 5 X représente 0 %, 5 %, 20 % en poids rapporté au poids du copolymère.

On obtient un copolymère bloc comprenant en moyenne 5,5 liaisons amide par bloc polyamide (détermination par RMN).

10 2) Mesure des points de fusion

Teneur en montmorillonite	Point de fusion
0 %	127°C
5 %	116°C
20 %	111°C

4. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les radicaux R², R'², R³ et R⁴, identiques ou différents, sont choisis parmi :

- les radicaux éthyle, 1-méthyle-éthyle, propyle, 1-méthyle-propyle, butyle, hexyle, heptyle, octyle, décyle, undécyle, lauryle.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que radicaux R², R'², R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent des radicaux aryles comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement substitués.

10

6. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que radicaux R², R'², R³ et R⁴, identiques ou différents, comprennent :

- * un noyau aromatique, les fonctions réactives (amines ou acides carboxyliques) se trouvant en position ortho, méta ou para,
- * deux noyaux aromatiques, liés par des groupes inertes, ou péricondensés comme les radicaux naphthyles divalents, les fonctions réactives (amines ou acides carboxyliques) se trouvant sur les atomes de carbone 1 et 2, 1 et 4, 1 et 5, 1 et 6, 1 et 7, 2 et 7.

15

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les motifs (IIa) ou (IIb) sont choisis parmi tels que le polyamide 6, le polyamide 10, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 6,6, ou un copolymère statistique d'au moins deux d'entre eux, en toutes proportions, de préférence 50/50.

20

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que r et s, identiques ou différents, sont tels que le nombre de liaisons amides est compris entre 5 et 10, pour chaque motif (I).

25

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la masse moléculaire en nombre du copolymère est comprise entre 10000 et 50000 g/mol.

30

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé peu polaire est situé dans l'espace de solubilité de HANSEN, et présente les paramètres suivants :

35

- . δP d'interactions Keesom inférieur ou égal à $16,5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$
- . δH de liaisons hydrogène inférieur à $10,5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$
- . δD d'interactions London supérieur ou égal à $15 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de copolymère par rapport au composé peu polaire est comprise entre 0,1 et 15 % en poids, de préférence entre 0,5 et 10 % en poids.
- 5 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère est associé à un tensioactif non ionique ou anionique.
13. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la quantité de tensioactif non ionique ou anionique, par rapport au composé peu polaire est comprise
10 entre 5 et 20 % en poids.
14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère est associé à une charge à structure lamellaire.
- 15 15. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la quantité de charge représente jusqu'à 20 % en poids du copolymère.
16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisée en ce que la charge est introduite lors de la préparation du copolymère et/ou lors de
20 l'utilisation de ce dernier.
17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère et le composé peu polaire entrant dans la composition de formulations destinées au nettoyage de métaux.
25
18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère et le composé peu polaire entrant dans la composition de formulations détergentes, utilisables dans le domaine industriel.
- 30 19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère et le composé peu polaire entrant dans la composition de formulations destinées au décapage de peintures, de vernis.
- 35 20. Utilisation selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que le copolymère et le composé peu polaire entrant dans la composition de formulations destinées au nettoyage ou au décapage de surfaces verticales.

21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère et le composé peu polaire entrant dans la composition de formulations destinées au traitement des plantes.

